

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-101266

(P2004-101266A)

(43) 公開日 平成16年4月2日(2004.4.2)

(51) Int. Cl. ⁷

G01N 5/02

F1

G01N 5/02

A

テーマコード(参考)

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願2002-261016(P2002-261016)
 (22) 出願日 平成14年9月6日(2002.9.6)

(71) 出願人 000104722
 キンセキ株式会社
 東京都狛江市和泉本町1丁目8番1号
 (74) 代理人 100064621
 弁理士 山川 政樹
 (72) 発明者 宮崎 茂行
 東京都狛江市和泉本町1丁目8番1号 キンセキ株式会社内

(54) 【発明の名称】 圧電振動式ガスセンサ

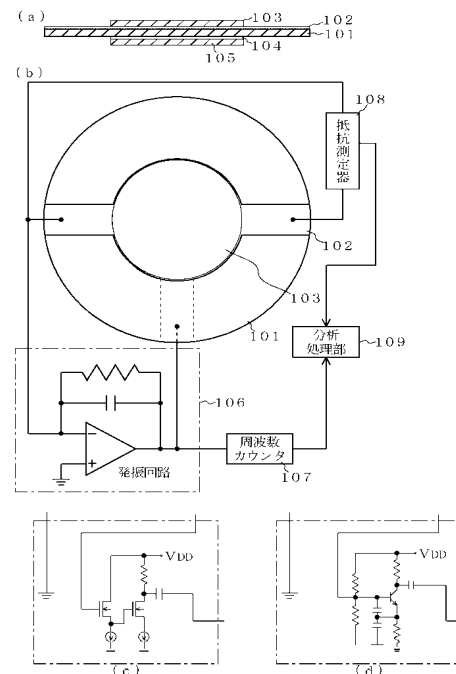
(57) 【要約】

【課題】 感応膜などの受容体にガス成分が結合した状態を圧電振動子の周波数変化で検出する圧電振動式ガスセンサの検出精度を、温度変化による圧電振動子の周波数変化も考慮して、より向上させる。

【解決手段】 圧電振動式ガスセンサの白金電極膜102、104には、発振回路106が接続され、また、発振回路106には周波数カウンタ107が接続され、水晶板101の共振周波数が測定可能とされている。また、圧電振動式ガスセンサの白金電極膜102には、抵抗測定器108が接続され、白金電極膜102における温度変化が測定可能とされている。分析処理部109では、入力された共振周波数の変化と抵抗値の変化とから、圧電振動式ガスセンサが配置された雰囲気中の測定対象ガスの分析を行う。

【選択図】

図1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】

水晶板と、
この水晶板の主面に形成された温度の変化により抵抗値が変化する金属から構成された金属電極膜と、
前記金属電極膜上に形成されたガスを吸着する感応膜と、
前記水晶板を発振させる発振手段と
を備えたことを特徴とする圧電振動式ガスセンサ。

【請求項 2】

請求項 1 記載の圧電振動式ガスセンサにおいて、
前記発振手段は、前記金属電極膜と、前記主面に対向する前記水晶板の裏面に形成された電極とを少なくとも備えたものである
ことを特徴とする圧電振動式ガスセンサ。

10

【請求項 3】

請求項 1 記載の圧電振動式ガスセンサにおいて、
前記発振手段は、前記水晶板の主面に前記金属電極膜を挟んで対向するように形成された変換部を少なくとも備え、
前記変換部は、電気信号を弾性表面波に変換し、弾性表面波を電気信号に変換するものである
ことを特徴とする圧電振動式ガスセンサ。

20

【請求項 4】

請求項 1 ～ 3 の何れか 1 項に記載の圧電振動式ガスセンサにおいて、
前記金属電極膜は、白金、金、銀、タングステン、ニッケル、ロジウムの中から構成されたものであることを特徴とする圧電振動式ガスセンサ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、におい物質などのガスの測定を行う圧電振動式ガスセンサに関する。

【0002】

【従来の技術】

30

ガスなどを検出する化学センサは、検出対象のガス（化学物質）と特異的に結合する受容体と、受容体が化学物質と結合した状態を電気信号に変換する変換手段とから構成される。受容体には、特定の化学物質と選択的に反応する酵素、抗体やホルモンなどの化学物質が用いられる。このように構成された受容体に、被測定体の中の特定物質が反応すると、この反応による受容体の変化を変換手段が電気信号に変換する。この変換手段により変換された電気信号が、例えば、被測定対中の濃度に相関する応答出力として得られる。

【0003】

このようなガスセンサとして、例えば、水晶などの結晶を用いた圧電振動子の表面に、受容体となる感応膜が設けられた圧電振動式センサがある（特許文献 1 参照）。この圧電振動式センサでは、例えば水晶などの圧電振動子における共振周波数の変化により、この上
に設けられた感応膜に反応したガスの質量を検出するようにしている。

40

感応膜が形成されている領域の面積 A 、水晶板の厚さ t 、水晶の密度 ρ 、共振周波数の変化 ΔF 、上記面積 A の領域の上における質量変化 Δm 、とすると、これらの関係は、「 $-\Delta F / F_0 = \Delta m / (\rho \cdot A \cdot t)$ 」で示される。したがって、水晶板に設けられた感応膜に生じた質量変化 Δm が、共振周波数の変化（ $\Delta F_{01} = F_0 - F_1$ ）として検出することができる。

【0004】

なお、出願人は、本明細書に記載した先行技術文献情報で特定される先行技術文献以外には、本発明に関連する先行技術文献を本件の出願時までに見るには至らなかった。

【0005】

50

【特許文献 1】

特開平 5 - 3 4 6 3 8 4 号公報

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

上述した圧電振動式センサによるガス分析では、特定の異なる複数の感応膜をつけた複数のセンサにより対象物を測定し、各センサの過渡応答状態によりガスの種類を識別している。

ところが、圧電振動式センサでガス分析を行う場合、感応膜に対象物質が吸着したときの吸着熱による圧電振動子の周波数変化が、感応膜に対象物質が吸着したことによる質量負荷効果による周波数変化に重畳している。このため、従来の圧電振動式センサによるガス分析では、異なるガスに対しても同様のセンサ応答が出現する場合があります、正確な分析ができないという問題があった。

10

【0007】

本発明は、以上のような問題点を解消するためになされたものであり、感応膜などの受容体にガス成分が結合した状態を圧電振動子の周波数変化で検出する圧電振動式ガスセンサの検出精度を、温度変化による圧電振動子の周波数変化も考慮して、より向上させることを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】

本発明に係る圧電振動式ガスセンサは、水晶板と、この水晶板の主面に形成された温度の

20

変化により抵抗値が変化する金属から構成された金属電極膜と、この金属電極膜上に形成されたガスを吸着する感応膜と、水晶板を発振させる発振手段とを備えたものである。

この圧電振動式ガスセンサによれば、感応膜に吸着したガスの質量が、水晶板の基本周波数変化により検出され、感応膜にガスが吸着するときの温度変化が、金属電極膜の抵抗変化により検出される。

【0009】

上記圧電振動式ガスセンサにおいて、発振手段は、金属電極膜と、主面に対向する水晶板の裏面に形成された電極とを少なくとも備えたものであり、例えば、水晶板と金属電極膜と電極とにより水晶振動子が構成される。

また、上記圧電振動式ガスセンサにおいて、発振手段は、水晶板の主面に金属電極膜を挟んで対向するように形成された変換部を少なくとも備え、変換部は、電気信号を弾性表面波に変換し、弾性表面波を電気信号に変換するものであり、例えば、水晶板と変換部とにより弾性表面波素子が構成されている。

30

【0010】

なお、上記圧電振動式ガスセンサにおいて、金属電極膜は、白金、金、銀、タングステン、ニッケル、ロジウムのいずれかから構成されたものであればよい。

【0011】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の実施の形態について図を参照して説明する。

図 1 は、本発明の実施の形態における圧電振動式ガスセンサの構成例を示す概略的な断面図 (a) 及び平面図を含む構成図 (b) 並びに発振回路の例を示す回路図 (c), (d) である。この圧電振動式ガスセンサは、水晶板 101 と、水晶板 101 の主面に形成された膜厚 $0.2 \mu\text{m}$ 程度の白金電極膜 102 及び感応膜 103 と、水晶板 101 の裏面に形成された白金電極膜 104 及び感応膜 105 から構成されている。なお、白金電極膜 104 上には、感応膜 105 が形成されていなくてもよく、また、白金電極膜 104 は、白金に限るものではなく、他の金属からなる電極であればよい。

40

【0012】

圧電振動式ガスセンサの白金電極膜 102, 104 には、発振回路 106 が接続され、また、発振回路 106 には周波数カウンタ 107 が接続され、水晶板 101 の共振周波数が測定可能とされている。また、圧電振動式ガスセンサの白金電極膜 102 には、抵抗測定

50

器 1 0 8 が接続され、白金電極膜 1 0 2 における温度変化が測定可能とされている。

【0013】

周波数カウンタ 1 0 7 から出力される共振周波数と、抵抗測定器 1 0 8 から出力される抵抗値（温度値）とは、分析処理部 1 0 9 に入力される。分析処理部 1 0 9 は、例えば、入力された共振周波数の変化と温度値の変化より特徴的なパターンを検出し、このパターンを認識するパターン認識手段であり、具体的には、演算処理装置とこれにパターン認識処理を行わせるプログラムとから構成されている。このように構成された分析処理部 1 0 9 では、入力された共振周波数の変化と抵抗値の変化とから、圧電振動式ガスセンサが配置された雰囲気の測定対象ガスの分析処理を行う。

なお、発振回路は、図 1（c），（d）に示す回路構成としてもよい。

10

【0014】

以下、本実施の形態における圧電振動式ガスセンサについて、より詳細に説明する。

まず、感応膜が形成されていない初期状態の水晶板 1 0 1 の共振周波数（F 0：基本振動数）を測定する。つぎに、感応膜 1 0 3，1 0 5 を白金電極膜 1 0 2，1 0 4 上に形成した後で、再度水晶板 1 0 1 の共振周波数（F 1：センサ初期状態の周波数）を測定する。

【0015】

ここで、水晶板 1 0 1 の感応膜 1 0 3，1 0 5 が形成される領域の面積 A，水晶の密度 ρ ，水晶板 1 0 1 の厚さ T，共振周波数の変化 ΔF ，上記面積 A の領域の上における質量変化 Δm とすると、これらの関係は、「 $-\Delta F / F 0 = \Delta m / (\rho \cdot A \cdot T)$ 」で示される。したがって、白金電極膜 1 0 2，1 0 4 に感応膜 1 0 3，1 0 5 が形成されたことによって質量変化 $\Delta m 1$ が生じ、この質量変化が水晶板 1 0 1 の共振周波数の変化（ $\Delta F 0 1 = F 0 - F 1$ ）として検出することができる。

20

【0016】

つぎに、圧電振動式ガスセンサを測定対象雰囲気に配置して所定時間放置する。圧電振動式ガスセンサを測定対象雰囲気に配置することで、測定対象のガスが感応膜 1 0 3，1 0 5 に吸着し、感応膜 1 0 3，1 0 5 の質量が増加（変化）する。この質量変化により、周波数カウンタ 1 0 7 より出力される水晶板 1 0 1 の共振周波数が、F 1 から F 2（測定周波数）に変化する。この、周波数カウンタ 1 0 7 から出力される共振周波数の変化は、分析処理部 1 0 9 により処理される。分析処理部 1 0 9 では、例えば、得られた共振周波数の変化により、一定時間内に感応膜 1 0 3，1 0 5 に吸着したガスの質量を算出する。

30

【0017】

例えば、各々吸着するガスの種類が異なる感応膜が形成された複数の圧電振動式ガスセンサを用意し、測定によってこれら圧電振動式ガスセンサ各々から得られた複数の共振周波数の変化をパターン化し、パターン化した応答を判別すれば、測定対象雰囲気に含まれるガスの成分や成分比などを分析できる。

【0018】

加えて、本実施の形態の圧電振動式ガスセンサでは、白金電極膜 1 0 2 における抵抗変化を抵抗測定器 1 0 8 により検出することで、白金電極膜 1 0 2 における温度変化が検出できるようにした。この結果、図 1 に示す圧電振動式ガスセンサによれば、感応膜 1 0 3 が測定対象のガスを吸着した前後における白金電極膜 1 0 2 の温度変化が、検出される。検出された温度変化は、前述した共振周波数の変化とともに分析処理部 1 0 9 により処理される。

40

【0019】

例えば、分析処理部 1 0 9 は、既知のガスを検出したときの共振周波数の変化と抵抗値の変化のパターンを予め学習してあり、測定にあたっては、入力された共振周波数の変化及び抵抗値の変化のパターンと学習済みのパターンとの照合を行う。分析処理部 1 0 9 は、このような照合により測定対象のガスの状態を特定する。なお、抵抗値の変化について、直接パターン認識させるようにしてもよいが、分析処理部 1 0 9 内で抵抗値の変化から吸着熱を求めた後でパターン認識するようにしてもよい。

【0020】

50

例えば、前述した複数の共振周波数の変化とともに、複数の圧電振動式ガスセンサ各々から得られた複数の温度の変化をパターン化し、共振周波数の変化と温度の変化とをパターン化した応答を判別すれば、より高い精度で測定対象雰囲気に含まれるガスの成分や成分比などを分析できる。

なお、感応膜 103, 105 は、例えば、エチルセルロース、ポリフェニルエーテル、ポリエチレングリコールなどの各種脂質膜などから構成すればよい。

【0021】

つぎに、上述した本実施の形態における圧電振動式ガスセンサを用いた多検体測定例について説明する。図 2 は、複数の圧電振動式ガスセンサを用いた多検体測定を行うシステム例を概略的に示す構成図である。本システムは、乾燥空気を収容したボンベ 201, マス
10
フローコントローラ 202, 液状の試料が格納された試料格納ビン 203, 複数の圧電振動式ガスセンサが配列されたセンサセルユニット 204, 抵抗測定器 205, 発振回路 206, 周波数カウンタ 207, 及び分析処理部 208 から構成されている。

【0022】

本システムの動作について説明すると、まず、ボンベ 201 より排出される乾燥空気を、キャリアガスとしてマスフローコントローラ 202 で流量制御した状態で試料格納ビン 203 に送り、試料格納ビン 203 中に収容されている試料の気化ガスを、試料格納ビン 203 よりセンサセルユニット 204 に送出する。このことにより、試料の気化ガスが、センサセルユニット 204 内を流れていく。一定時間、試料格納ビン 203 を通過する流路
20
でキャリアガスを流した後、流路を切り替えて、試料格納ビン 203 を介さずに、乾燥空気のみを直接センサセルユニット 204 に供給し、センサセルユニット 204 内より試料の気化ガスを排出させる。

【0023】

センサセルユニット 204 内を試料の気化ガスが流れていく過程で、まず、試料の気化ガス中の各成分が、センサセルユニット 204 内に配列されている、何れかの圧電振動式ガスセンサの感応膜に吸着する。この後、センサセルユニット 204 内を、乾燥空気のみが流れるようになると、感応膜においては、吸着している成分の濃度が、感応膜内部より感
30
応膜外部の方が低い状態となる。この結果、各感応膜に吸着していた成分は、感応膜より離脱していく。

【0024】

以上の過程において、まず、気化ガス中の成分が感応膜に吸着すると、このことによる吸着熱の変化が、抵抗測定器 205 に検出され、また、吸着による感応膜の質量変化が発振回路 206 から出力される共振周波数の変化として周波数カウンタ 207 に検出される。これらの変化は、感応膜に対する各成分の吸着量の増加とともに増大する。この後、上述したように感応膜に吸着していた成分が離脱していくと、感応膜における温度や質量が、もとの状態に近づくため、検出される温度や吸着量が、時間とともにもとの状態に戻る。

【0025】

以上のように検出された各圧電振動式ガスセンサにおける温度変化と質量変化は、分析処理部 208 に入力され、各圧電振動式ガスセンサにおける時系列的な応答として処理される。この処理では、例えば、各圧電振動式ガスセンサにおける温度変化と質量変化の時系
40
系列的な変化の中で、最大値（ピーク値）が取り出され、各圧電振動式ガスセンサにおける温度のピーク値と質量のピーク値とによる応答のパターンが生成される。このようにして生成された応答のパターンにより、測定対象の試料から気化した成分の分析が行える。

【0026】

例えば、上記試料が香料である場合、気化した臭いの各成分を高い精度で分析することが可能となり、香料の品質管理に应用することができる。また、上記試料が、幹線道路近辺より採取された大気である場合、この大気中の複数の汚染物質などを高い精度で同時に分析することが可能となり、環境計測に应用することが可能となる。

【0027】

ところで、上述では、水晶振動子に感応膜を形成した圧電振動式ガスセンサについて説明
50

したが、弾性表面波素子に感応膜を形成して圧電振動式ガスセンサとしてもよい。弾性表面波素子は、例えば、図3の平面図に示すように、水晶板301の主面に、電気信号を弾性表面波に変換し、また弾性表面波を電気信号に変換する入力変換部302、出力変換部303が形成されたものである。このような弾性表面波素子の入力変換部302と出力変換部303とに挟まれた領域の水晶板301上に、白金電極膜304を設け、白金電極膜304上に感応膜305を形成すれば、前述した実施の形態と同様の圧電振動式ガスセンサとして用いることができる。

【0028】

この場合、白金電極膜304に抵抗測定器を接続し、また、入力変換部302、出力変換部303に、増幅器を接続し、遅延線型発振器を構成するが、吸着による感応膜305の質量変化が入出力間の遅延時間に影響し、発振周波数が変化する。この、発振周波数の変化 ΔF と質量変化 Δm の関係は、「 $-\Delta F = K \cdot \Delta m \cdot F^2$ 」で示される。この式において、 K は比例定数である。

10

【0029】

なお、上述では、白金電極膜102（図1）により感応膜の温度を測定するようにしたが、これに限るものではない。例えば、金、銀、タンゲステン、ニッケル、ロジウムなどからなる温度変化により抵抗が変化する金属膜を、白金電極膜102の代わりに用いるようにしてもよい。

【0030】

【発明の効果】

20

以上説明したように、本発明によれば、感応膜における質量変化だけではなく温度変化も検出するようにしたので、感応膜などの受容体にガス成分が結合した状態を圧電振動子の周波数変化で検出する圧電振動式ガスセンサの検出精度が、より向上するという優れた効果が得られる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施の形態における圧電振動式ガスセンサの構成例を示す断面図、平面図、及び発振回路例を示す回路図である。

【図2】本発明の実施の形態における圧電振動式ガスセンサを適用した多検体測定を行うシステム例を示す概略的な構成図である。

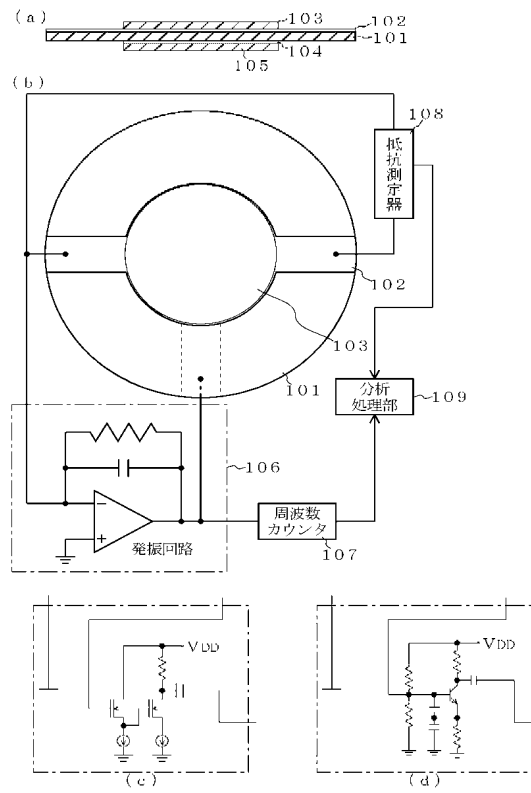
【図3】本発明の他の形態における圧電振動式ガスセンサの構成例を示す平面図である。

30

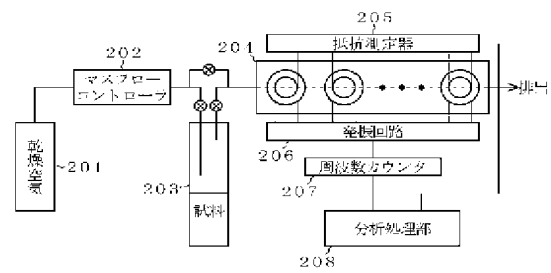
【符号の説明】

101…水晶板、102…白金電極膜、103…感応膜、104…白金電極膜、105…感応膜、106…発振回路、107…周波数カウンタ、108…抵抗測定器、109…分析処理部。

【図 1】



【図 2】



【図 3】

